

УДК 530.1+ 539.21

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-1-57-63

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ ТЕРПЕНОВ И САХАРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зайцева Н.В.¹, Ситанская И.Ю.¹, Холманский А.С.²

¹ *Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова*

127473, г. Москва, ул. Делегатская, д.20, стр.1

² *Институт электрификации сельского хозяйства Российской академии наук 109456, Москва, 1-й Вешняковский проезд, д. 2*

Аннотация. С целью выяснения механизма адаптации живых организмов к внешнему хиральному фактору в работе аппроксимировали экспонентой Аррениуса температурные зависимости угла вращения ряда терпенов (пинан, α - и β -пинены, фенхон, камфара) и сахаров (глюкоза, сахароза, декстран) в этилциклогексане и водном растворе, соответственно. Полученные из аппроксимаций энергии активации сопоставили со спектром энергий вращательно-колебательных движений и переходов в молекулах и надмолекулярных образованиях. Предположили, что крутильные колебания молекул как целое лимитируют температурные зависимости их оптической активности и процессы самоорганизации в водных растворах.

Ключевые слова: терпены, сахара, вращение, энергия активации, хиральность.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE OPTICAL ACTIVITY OF TERPENE AND SUGAR SOLUTIONS

N. Zaytseva¹, I. Sitanskaya¹, A. Kholmanskiy²

¹ *Moscow State University of Medicine and Dentistry
ul. Delegatskaya 20, Str. 1, 127473 Moscow, Russia*

² *All-Russian Research and Development Institute of Electrification of Agriculture,
Russian Academy of Sciences
1-yi Veshnyakovskii proezd 2, 109456 Moscow, Russia*

Abstract. In order to clarify the mechanism of adaptation of living organisms to the external chiral factor, the temperature dependences of the angle of rotation of a number of terpenes (pinan, α - and β -pinenes, fenchone, camphor) and sugars (glucose, sucrose, dextran) in ethylcyclohexane and aqueous solutions, respectively, are approximated by the Arrhenius function. The activation energies are compared with the energy spectrum of the rotational–vibrational motion and transitions in molecules and supramolecular structures. It is suggested that the torsional vibrations of the molecules as a whole limit the temperature dependence of their optical activity and self-organization in aqueous solutions.

Key words: terpenes, sugars, torsional vibrations, activation energy, chirality.

© Зайцева Н.В., Ситанская И.Ю., Холманский А.С., 2016.

Механизм чувствительности физиологии человека к космофизическим факторам до сих пор не выяснен. Полагают [1; 4], что принцип хиральной дихотомии в процессе эволюции живых систем реализовывался действием некоего биогенного хирального фактора (ХФ). В качестве вероятных кандидатов на роль ХФ рассматривают магнитные поля, радиоизлучение, солнечное или галактическое нейтрино. Наличие хиральной составляющей в механизме адаптации живых организмов проявилось на уровне их анатомии и гистологии в виде билатеральной асимметрии органов и спиральных молекулярно-клеточных структур [4]. На уровне физиологии действие ХФ можно связать с формированием гендерной дифференциации и функциональной асимметрии нервной системы высших организмов.

Полагают [4; 5], что ключевую роль в механизме чувствительности живых организмов к ХФ играют физиологические жидкости (ФЖ), состоящие на ~90% из воды и включающие различные хиральные вещества. Например, ФЖ животных и растений обязательно содержат правые сахара и левые аминокислоты сами по себе или в составе биополимеров. А за хиральность живицы хвойных деревьев отвечают смолы и терпеновые углеводороды. В связи с этим актуальны исследования зависимости хиральных свойств растворов от температуры и структуры растворителя и растворенных оптически активных молекул.

В настоящей работе приведены результаты определения энергии активации (E_a) температурных зависимостей (ТЗ) от угла вращения ряда терпенов и сахаров в этилциклогексане и водном

растворе, соответственно, а также сопоставлений полученных величин E_a с энергиями характерных вращательно-колебательных движений в молекулах и надмолекулярных образованиях.

Материалы и методы

В литературе преобладают таблицы и графики, представляющие зависимость угла вращения (α) или удельного вращения ($[\alpha]$) от температуры в шкале градусов Цельсия (t °С). Эти температурные зависимости аппроксимируют степенными функциями вида [2; 8]:

$$\alpha = a + b t + c t^2. \quad (1)$$

В (1) a , b , c – константы разного знака, а t может меняться в диапазоне 0-100 °С (вода) и -20-100 °С (этилциклогексан) [10]. Аппроксимации типа (1) применяют обычно на практике и включают в учебные пособия для студентов [3]. Однако адекватную информацию о молекулярной динамике [6] могут дать только аппроксимации температурной зависимости экспоненциально-степенными функциями абсолютной температуры (T) [8]. Для оценки величины E_a в выбранном интервале температурной зависимости в качестве аппроксимации применяется, чаще всего, экспонента Аррениуса $\exp(\pm E_a/RT)$. Оцифровав графики известных температурных зависимостей вида (1), в настоящей работе получили достоверные их линейные аппроксимации $[\alpha]$ в координатах $\ln([\alpha]/[\alpha]_0) - 1/T$. При этом за $[\alpha]_0$ принимали минимальное значение $[\alpha]$. Из тангенса угла наклона (k) линейного тренда вычислили $E_a = kR$, где $R = 8,31$ Дж/(моль К) – газовая постоянная. Для построения аппроксимаций использовали программу Microsoft Office Excel.

Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлены графики ТЗ $[\alpha]$ камфары и их аппроксимаций функцией (1) с константой $c = 0$ для 5 длин волн. На рис. 1б эти же ТЗ построены в аррениусовских координатах. Достоверность этих линейных трендов была выше, чем представленных на рис. 1а. Таким путем получили значения E_a для соединений I-V из [10] (см. табл. 1): $[\alpha]^{20}$ – удельное вращение при 20 °С, μ (D) дипольные моменты молекул в Дебаях и E_a в кДж/моль.

Отрицательные значения $[\alpha]$ соответствуют левовращающему раствору. Положительные величины E_a отвечают тем ТЗ, на которых абсолютное значение $[\alpha]$ уменьшается с ростом T.

Аналогично получили значение $E_a = 0,26$ кДж/моль для 5% водного раствора сахарозы из графика зависимости α от t в интервале 20-25 °С, приведенного в [9]. Данная величина E_a хорошо согласуется с E_a для водных растворов глюкозы и декстрана, равными 0,33и 0,38 кДж/моль в интервале 2-25 °С [5;

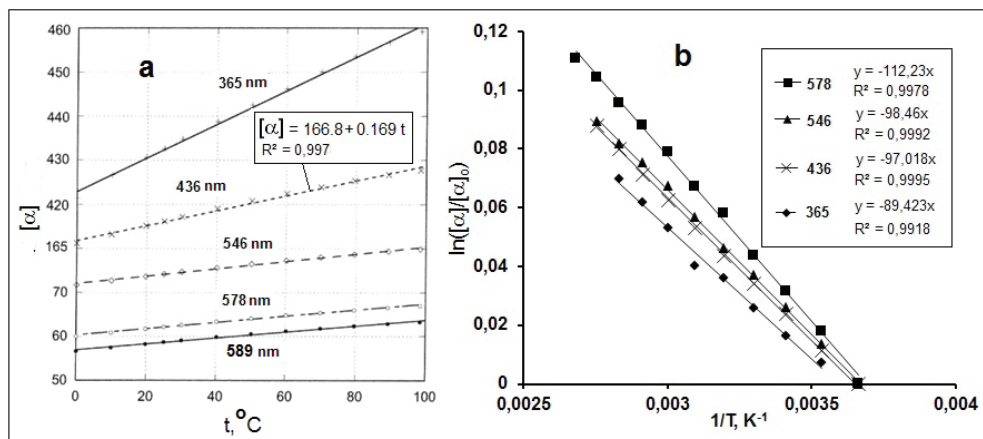


Рис 1. Температурные зависимости удельного вращения камфары в этилциклогексане на разных длинах волн (а) из [10] и их аррениусовские аппроксимации (б).

Таблица 1

Энергии активации температурных зависимостей удельного вращения соединений I-V в этилциклогексане

λ (nm)	Пинан (I)		α -Пинен (II)		β -Пинен (III)		Фенхон (IV)		Камфара (V)	
	E_a	$[\alpha]^{20}$	E_a	$[\alpha]^{20}$	E_a	$[\alpha]^{20}$	E_a	$[\alpha]^{20}$	E_a	$[\alpha]^{20}$
365	1,0	76	-0,23	149	4,8	-11	0,8	-158	-0,7	430
436	1,1	47	-0,19	97	-4,4	16	0,9	-111	-0,8	170
546	1,1	26	-0,15	55	-2,4	19	1,1	-56	-0,8	74
578	1,2	23	-0,15	51	-2,3	18	1,1	-48	-0,9	62
589	1,2	22	-0,15	48	-2,2	18	1,1	-46	-0,9	58
μ (D)	<0,8		0,8		0,8		2,91		2,95	

8], а также с энергиями первых вращательно возбужденных состояний спин-изомеров воды [1].

В табл. 2 приведены энергии возбуждения различных состояний и движений молекул. Известно [3; 7], что оптическая активность молекул зависит от числа асимметричных атомов в молекуле, ее структуры, свойств растворителя, температуры и длины волны света. Структурой молекулы определяется ее дипольный момент (μ), наличие которого необходимо для появления у молекулы с асимметричным атомом оптической активности. Соответственно, значения $[\alpha]$ (табл. 1) напрямую зависят от величины μ для соединений I-V, а также и для глюкозы, у которой $\mu=14$ D. Зеркальная изомерия структуры соединений IV и V относительно линии связи C=O объясняет у них смену знака $[\alpha]$.

Структуры молекул III-VII жесткие и имеют фактически по одному оптическому изомеру [7]. Они не ассоциируют друг с другом и практически не взаимодействуют с молекулами ДЦГ, у которого $\mu \sim 0$. Учитывая это и сопоставляя E_a для I-V (табл. 1) с энергиями движений (табл. 2), можно заключить,

что наиболее вероятной перестройкой структуры растворов I-V, ответственной за TЗ $[\alpha]$, является возбуждение крутильных колебаний данных молекул как целое. В случае водных растворов сахаров ситуация осложняется тем, что сахара взаимодействуют с молекулами воды, друг с другом и у них есть оптические изомеры. Кроме того, на хиральности растворов сахаров может сказываться ассоциирование молекул воды в различные кластеры, включая спиральные [8], а также зависимость термодинамики раствора от правил отбора во вращательных переходах спин-изомеров воды [1].

Известно [7], например, что левое вращение амилового спирта в водном растворе больше, чем в жидком состоянии. Величина E_a перехода между изомерами глюкозы (мутаротация) порядка ~ 75 кДж/моль. Учитывая это и сопоставляя величины E_a TЗ α сахаров (0,26-0,38 кДж/моль) с энергиями движений и переходов в молекулах (табл. 2), можно предположить следующее. TЗ оптической активности водных растворов сахаров определяется термодинамикой вращательных движений молекул сахаров и воды, а также

Таблица 2

Энергии активации молекулярных движений

Энергия движения и возбуждения	E (кДж/моль)
Тепловая энергия (T=250-370 K)	2,1-3,1
Крутильные колебания молекул воды [3]	0,2-1,0
Энергия возбуждения первых вращательных уровней орто и пара спин-изомеров воды [1]	0,38
Деформационные колебания в II-VII [3]	>2,8
Валентные колебания в II-VII [3]	>8,5
Крутильные колебания больших молекул в конденсированной фазе [3]	$\sim 0,4$
Барьеры внутримолекулярного вращения [4]	4-13

динамикой спиновой конверсии между орто и пара-спин-изомерами воды [1; 8]. Эти внутри и межмолекулярные процессы могут лимитировать динамику процессов ассоциации и гидратации сахаров и тем самым влиять на время жизни ассоциатов и надмолекулярных структур воды, включая спиральные и

ориентированные кластеры [6]. Ассоциирование сахаров и долгоживущие спиральные кластеры воды могут быть ответственны за возрастание и аномальные флуктуации α растворов сахаров при $t < 25^\circ\text{C}$. Аномальные флуктуации α связывают с действием внешнего хирального фактора [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров С.Д. Орто/пара-спин-изомерия молекул H_2O как ведущий фактор формирования в воде двух структурных мотивов // *Биофизика*. 2013. Т. 58 (№ 5). С. 904-909.
2. Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия. М.: МФТИ, 1998. 256 с.
3. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1973. 536 с.
4. Холманский А.С. Хиральность и квантовые эффекты как факторы морфогенеза // *Сознание и физическая реальность*. 2011. Т. 16 (№ 8). С. 26-39.
5. Холманский А.С. Фактор хиральности в физиологии семян // *Научный фонд «Биолог»*. 2015. Т. 3 (№ 7). С. 22-25.
6. Чаусов Д.Н. Зависимость энергии взаимодействия молекул мезогенов от их взаимной ориентации / Д.Н. Чаусов, В.В. Беляев, О.В. Ноа и др. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2015. Т. 15 (№ 1). С. 41-46.
7. Чугаев Л.А. Оптическая активность органических соединений // Чугаев Л.А. Избранные труды: в 3-х т. [Т. 2]. М., 1955. С. 355-542.
8. Kholmanskiy A. Activation energy of water structural transitions // *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1089. P. 124-128.
9. Optical rotating power measurement method and optical rotating power measurement apparatus / Masago H. et al. [United States Patent № 7839505. Publication: 11/23/2010].
10. Wiberg K.B. Temperature Dependence of Optical Rotation: α -Pinene, β -Pinene Pinane, Camphene, Camphor and Fenchone / K.B. Wiberg, Yi-gui Wang, M.J. Murphy et al. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2004. Vol. 108 (№ 26). P. 5559-5563.

REFERENCES

1. Zakharov S.D. Orto/para-spin-izomeriya molekul H_2O kak vedushchii faktor formirovaniya v vode dvukh strukturnykh motivov [Ortho/para spin-isomers of H_2O molecules as a leading factor in the formation of water-two structural motifs] // *Biofizika*. 2013. Vol. 58 (no. 5). pp. 904-909.
2. Kizel' V.A. Prakticheskaya molekulyarnaya spektroskopiya [Practical molecular spectroscopy]. M.: MFTI, 1998. 256 p.
3. Lyalikov YU.S. Fiziko-khimicheskie metody analiza [Physico-chemical methods of analysis]. M.: Khimiya, 1973. 536 p.
4. Kholmanskii A.S. Khiral'nost' i kvantovye efekty kak faktory morfogeneza [Chirality and quantum effects as factors of morphogenesis] // *Soznanie i fizicheskaya real'nost'*. 2011. Vol. 16 (no. 8). pp. 26-39.
5. Kholmanskii A.S. Faktor khiral'nosti v fiziologii semyan [The chirality factor in the physiology of seeds] // *Nauchnyi fond «Biolog»*. 2015. Vol. 3 (no. 7). pp. 22-25.
6. Chausov D.N., Belyaev V.V., Noa O.V. et al. Zavisimost' energii vzaimodeistviya molekul mezogenov ot ikh vzaimnoi orientatsii [Dependence of the interaction energy of the

- molecules of mesogens on their mutual orientation] // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie*. 2015. Vol. 15 (no. 1). pp. 41–46.
7. Chugaev L.A. Opticheskaya aktivnost' organicheskikh soedinenii [Optical activity of organic compounds] Chugaev L.A. *Izbrannyye trudy: v 3-kh t. [T. 2]* [Chugai L. A. Selected works: in 3 vol. [Vol. 2]]. M.: 1955. pp. 355–542.
 8. Kholmanskiy A. Activation energy of water structural transitions // *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1089. pp. 124-128.
 9. Optical rotating power measurement method and optical rotating power measurement apparatus / Masago H. et al. [United States Patent № 7839505. Publication: 11/23/2010].
 10. Wiberg K.B. Temperature Dependence of Optical Rotation: α -Pinene, β -Pinene Pinane, Camphene, Camphor and Fenchone / K.B. Wiberg, Yi-gui Wang, M.J. Murphy et al. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2004. Vol. 108 (no. 26). pp. 5559–5563.
-

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зайцева Наталия Викторовна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры нормальной физиологии и медицинской физики Московского государственного медико-стоматологического университета им. А.И. Евдокимова;
e-mail: nvz1409@yandex.ru

Ситанская Ирина Юрьевна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры нормальной физиологии и медицинской физики Московского государственного медико-стоматологического университета им. А.И. Евдокимова;
e-mail: sitairina@yandex.ru

Холманский Александр Сергеевич – доктор химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории биотоплива Всероссийского научно-исследовательского института электрификации сельского хозяйства РАН; e-mail: allexhol@ya.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Zaytseva Natalia V. – candidate of pedagogical sciences, assistant professor of the Chair of Normal Physiology and Medical Physics at the Moscow State University of Medicine and Dentistry;
e-mail: nvz1409@yandex.ru

Sitanskaya Irina Yu. – candidate of pedagogical sciences, assistant professor of the Chair of Normal Physiology and Medical Physics at the Moscow State University of Medicine and Dentistry;
e-mail: sitairina@yandex.ru

Kholmanskiy Alexander S. – doctor of chemical sciences, associate professor, senior researcher of the Biofuels Laboratory at the All-Russian Research and Development Institute of Electrification of Agriculture of the Russian Academy of Sciences; e-mail: allexhol@ya.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Зайцева Н.В., Ситанская И.Ю., Холманский А.С. Зависимость оптической активности растворов терпенов и сахаров от температуры // *Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки*. 2016. № 1. С. 57-63.
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-1-57-63

BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

N. Zaytseva, I. Sitanskaya, A. Kholmanskiy. Temperature dependence of the optical activity of terpene and sugar solutions // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 1. pp. 57-63.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-1-57-63